

Espirais e hélices

do polímero mais abundante da natureza

M.H. Godinho¹
J.P. Canejo¹
P. Brogueira²
P.I.C. Teixeira^{3,4}

- 1 Departamento de Ciência dos Materiais e I3N/CENIMAT
Faculdade de Ciências e Tecnologia, FCT, Universidade Nova de Lisboa,
2829-516 Caparica
- 2 Departamento de Física e ICEMS
Instituto Superior Técnico Avenida Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa
- 3 Instituto Superior de Engenharia de Lisboa
Rua Conselheiro Emídio Navarro 1, 1950-062 Lisboa
- 4 Centro de Física Teórica e Computacional da Universidade de Lisboa
Avenida Professor Gama Pinto 2, 1649-003 Lisboa

Neste artigo, medições realizadas com microscopia electrónica e de força atómica mostram que as fibras celulósicas à escala do micrómetro reproduzem a morfologia das gavinhas, à escala dos milímetros, numa planta. É uma comprovação da invariância da escala do modelo físico. (N.E.)

A celulose é o polímero renovável mais abundante do mundo. É o principal constituinte das paredes celulares das plantas, as quais constituem a sua principal fonte.

No algodão pode ser encontrada numa forma quase pura, enquanto na madeira encontramos celulose nativa num material compósito com lenhina e outros polissacarídeos. A celulose pode ainda ser produzida por bactérias, algas e fungos. Este último tipo de celulose organiza-se numa estrutura supramolecular específica que tem vindo a ser estudada permitindo a obtenção de novos biomateriais. Mais recentemente, em 2001, a síntese da celulose foi realizada *in vitro* a partir de uma reacção de polimerização [1].

Foi em 1838 que Anselme Payen [2] descreveu, pela primeira vez, a extracção de uma fibra sólida resistente a partir de tecidos de plantas. Determinou a sua fórmula molecular – $C_6H_{10}O_5$ – e estudou o seu isomerismo, considerando a estrutura do amido. O termo celulose foi introduzido em 1839 [3]. Em 1920, Hermann Staudinger concluiu que a estrutura da celulose não correspondia à agregação de moléculas de D-glucose, mas que estas deveriam estar ligadas por nós covalentes. Ficou, assim, estabelecido que a celulose é um polímero [4]. Na Fig. 1 apresentamos a estrutura molecular da cadeia celulósica, na qual n é o número de unidades androglicose (AGU). O valor de n depende da matéria-pri-

ma e do processo químico de extracção. No caso da pasta da madeira, n varia entre 300 e 1700, para o algodão e outras fibras obtidas a partir de plantas, assim como para a celulose bacteriana, n varia entre 800 e 10000. A degradação parcial da cadeia celulósica origina pós de celulose microcristalina, que podemos encontrar, por exemplo, em amostras Avicel, com n entre 150 e 300.

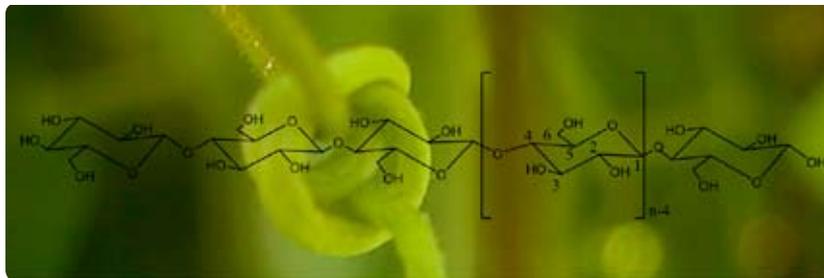


Fig. 1 - Representação esquemática da estrutura molecular da celulose. A escala refere-se à foto das gavinhas que serve de fundo à figura.

O encanto que o biopolímero celulose provoca resulta da sua estrutura, a qual combina a química dos carboidratos com a química dos polímeros. O grande número de reacções químicas em que a ce-

lulose pode participar deve-se à presença de grupos doadores hidroxilo nas unidades AGU. Ao contrário dos carboidratos de baixa massa molecular, as reacções e propriedades da celulose são determinadas pelas interacções intermoleculares, reticulação, comprimento das cadeias, grau de polidispersão e distribuição de grupos funcionais na unidade repetitiva. A celulose difere dos polímeros sintéticos devido à sua polifuncionalidade, à sua semi flexibilidade e reactividade em relação à hidrólise, oxidação e formação de grupos acetato, que determinam a sua química e aplicações. Actualmente, para além da indústria do papel, que é a que mais consome celulose (aproximadamente 2% da sua produção total), esta também é utilizada na produção de fibras e filmes, assim como na síntese de derivados celulósicos [5].

Muitos compostos orgânicos podem formar fases líquidas cristalinas ou mesofases, nas quais as moléculas, que tipicamente têm forma alongada, apresentam uma orientação preferencial. Em compostos como a celulose, os polipeptídeos, e o ADN, essa direcção preferencial de alinhamento não é espacialmente uniforme: varia de ponto para ponto, descrevendo uma hélice. A modulação periódica do índice de refração que daí resulta está na origem das muitas propriedades ópticas notáveis deste tipo de materiais. Estas propriedades possibilitam a sua aplicação como fontes de luz polarizada, em sistemas de informação e fotocopiadoras, e no fabrico de materiais decorativos.

Flory previu pela primeira vez, em 1956, que uma solução celulósica de concentração suficientemente elevada deveria ter propriedades líquido-cristalinas [6]. Flory relacionou a concentração crítica ϕ_2^* , acima qual se entra no domínio mesomorfo, com o comprimento de Kuhn, k , e com o diâmetro hidrodinâmico, d , da cadeia celulósica, através da expressão

$$\phi_2^* \approx \left(\frac{8}{x}\right) \left(1 - \frac{2}{x}\right),$$

em que o valor de x vem dado por $x = k/d = 2q/d$, representando q o comprimento de persistência da cadeia celulósica em solução. Alguns ésteres celulósicos podem mesmo apresentar comportamento termotrópico – carácter líquido cristalino induzido por variação da temperatura, na ausência de solvente – o que parece indicar que a presença de longas cadeias laterais flexíveis enxertadas na cadeia celulósica pode actuar como um solvente ou um plastificante interno do polímero, facilitando a sua mobilidade. A primeira solução mesomorfa de celulose microcristalina foi obtida pouco depois, em 1959, e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho referindo a preparação de uma fase líquida cristalina a partir de um éter celulósico em solução aquosa

[7]. Desde então que se encontram na literatura referências a variados sistemas líquidos cristalinos termotrópicos e liotrópicos celulósicos.

O estudo das propriedades reológicas das fases líquidas cristalinas destes sistemas tem despertado muito interesse. O comportamento reológico observado ainda levanta muitas questões, como sejam a origem do aparecimento de tensões normais negativas para determinadas taxas de cisalhamento, assim com a existência de defeitos periódicos que aparecem sob a forma de bandas durante e após paragem do cisalhamento.

A partir das fases líquidas cristalinas celulósicas podem ser obtidas fibras e filmes. A topografia da superfície dos filmes pode ser moldada fazendo variar os parâmetros de fabrico [8] (ver Fig. 2).

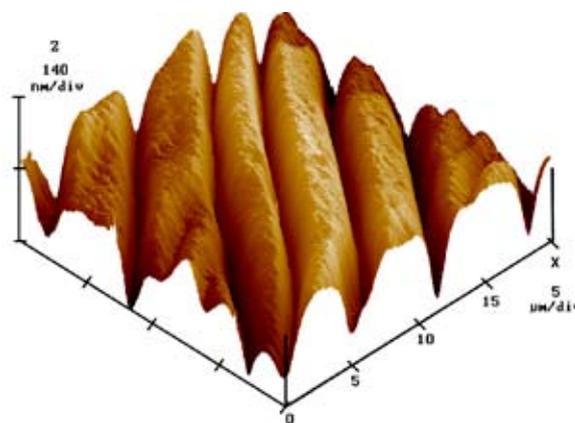


Fig. 2 - Imagem AFM da topografia 3D (20×20 µm) da superfície livre de um filme sólido de um material celulósico obtido a partir de uma solução líquida cristalina.

As fibras podem ser obtidas por diferentes técnicas e verificou-se que as que são produzidas a partir da fase líquida cristalina podem apresentar uma torção helicoidal espontânea. Observou-se que, à medida que o diâmetro das fibras aumenta, o passo também aumenta, e que as hélices, como regra, não rodam todas no mesmo sentido. Estas características foram estudadas por microscopia de força atómica (AFM), tendo-se verificado que a razão entre o valor do passo e o diâmetro é aproximadamente constante, variando entre quatro e seis [9].

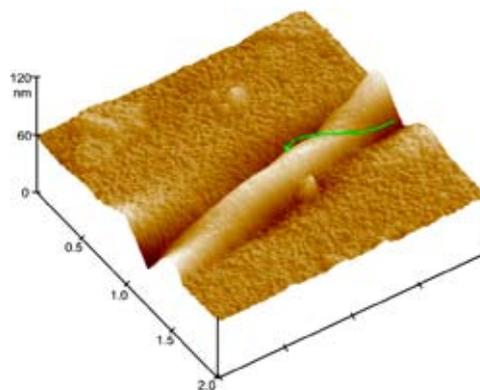


Fig. 3 - Imagem 3D (AFM) de uma fibra celulósica que apresenta torção helicoidal.

A morfologia helicoidal encontrada é semelhante à que pode, por exemplo, ser observada em fibrilhas naturais extraídas de algumas algas e em filamentos do algodão. As fibras podem ser colectadas de modo a formar membranas não tecidas, com distribuições das direcções médias das fibras aleatórias ou orientadas. Quando as fibras são fabricadas de modo a ficarem suspensas sob tensão, entre dois suportes, observa-se a formação de hélices ou de espirais quando a tensão é removida. As fibras que estão suportadas por ambas as extremidades originam hélices, e as suportadas apenas por uma das extremidades dão espirais. As fibras em forma de hélice, por vezes, apresentam duas porções helicoidais, uma esquerda e outra direita, separadas por um segmento recto. Outras estruturas mais complicadas foram também observadas. As formas obtidas parecem imitar os enrolamentos típicos das gavinhas das plantas trepadeiras. Estes órgãos presentes nas plantas são estruturas filiformes que têm como função agarrar ramos, galhos, folhas, ou qualquer outro objecto que sirva de apoio para o seu crescimento. As Figs. 4 a 6 ilustram o facto de as formas das fibras celulósicas, à escala dos micrómetros, reproduzirem a morfologia apresentada pelas gavinhas da *Passiflora edulis* (maracujá), à escala dos milímetros.

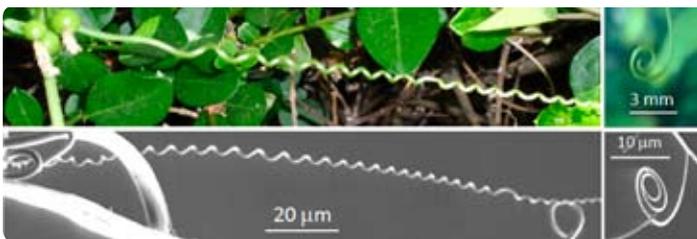


Fig. 4 - As fotos superiores são de gavinhas da *Passiflora edulis* e as imagens inferiores foram obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) a partir de sistemas celulósicos.

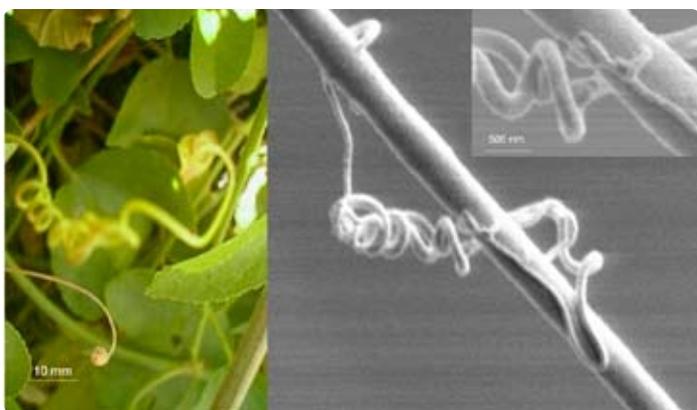


Fig. 5 - Foto da esquerda, estrutura complexa de gavinhas da *Passiflora edulis*. Do lado direito mostram-se fotos (SEM) de fibras obtidas a partir de sistemas líquidos cristalinos celulósicos (a figura no canto superior direito representa um detalhe da estrutura com maior ampliação).

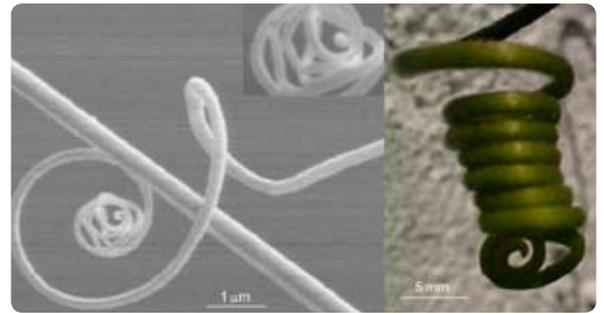


Fig. 6 - Espirais em fibras celulósicas (esquerda) e na *Passiflora edulis* (direita).

Embora os mecanismos moleculares e as ordens de grandeza sejam distintos nos dois sistemas, pareceu-nos ser possível descrevê-los utilizando o mesmo modelo físico [10]. Qualitativamente, a inversão do sentido da rotação de uma hélice pode ser compreendida com base na lei da conservação topológica conhecida como teorema de Calugareanu: $Lk = Wr + Tw$, em que o número Lk é metade do número de vezes que a fita ou corda se cruza com ela própria e a torção Tw é o número de vezes que a fita ou corda roda em torno do seu próprio eixo. Por ser um pouco mais difícil dar uma noção intuitiva do termo Wr limitamo-nos a dizer que é igual à diferença entre Lk e Tw . Destas três grandezas apenas Lk é um invariante topológico. Numa fita ou tubo em que as extremidades estejam fixas tem-se $Lk = 0$. As gavinhas da *Passiflora edulis* possuem curvatura intrínseca, logo as pontas que estão soltas enroscam-se e tomam a forma de uma espiral; quando encontram um objecto que as pode suportar, enrolam-se à sua volta. Como $Lk = 0$ deve ser conservado, a gavinha deve enrolar-se metade para a direita e metade para a esquerda, encontrando-se as duas partes separadas por um segmento recto (denominado “perversão”). Parece ser isto o que se observa no caso das fibras celulósicas, considerando que inicialmente possuíam uma curvatura intrínseca.

Se supusermos que as gavinhas se comportam como varas elásticas com uma dada curvatura e torção intrínsecas, podemos aplicar o modelo proposto por Goriely em 1998 [11]. Como os pressupostos deste modelo parecem também verificar-se nas fibras celulósicas, parece que o mecanismo que leva à torção e enrolamento das fibras é o mesmo que governa o das gavinhas das plantas trepadeiras: ambos os sistemas possuem curvatura intrínseca não nula e, se forem mantidos sob tensão, acumulam energia elástica; quando a tensão desce abaixo de um dado valor crítico, a configuração distendida torna-se instável e enrola, libertando parte da energia acumulada.

Para ilustrar melhor o que o modelo proposto por Goriely e Tabor prediz e o que, ao longo dos sécu-

los, as gavinhas da *Passiflora edulis* têm feito sem se preocuparem com a lei da conservação topológica ou com o princípio da minimização de energia, consideremos uma fita de plástico colorida utilizada, por exemplo, para embrulhar prendas de anos ou de Natal. Estas fitas têm habitualmente uma pequena curvatura intrínseca, a qual pode ser aumentada passando a fita sob pressão entre o nosso dedo e a borda de uma tesoura ou faca: a curvatura intrínseca aumenta e a fita fica muito enrolada. Se a esticarmos, tendo o cuidado de primeiro a desenrolar, removendo todas as torções, obtemos uma fita plana, sob tensão entre os nossos dedos. Neste estado, a fita acumula uma elevada energia elástica. Se então aproximamos as pontas da fita devagar, de modo a deixar que esta se enrole, observaremos que a sua conformação sofre uma transição caracterizada pelo aparecimento de duas hélices que enrolam em sentidos opostos. A origem da curvatura intrínseca das fibras celulósicas poderá porventura ser atribuída à estrutura não homogénea da sua secção recta, mas esta questão está ainda a ser investigada.

O modelo quantitativo proposto por Goriely e Tabor permite calcular: a tensão crítica ϕ_c , para a qual ocorre a transição entre conformações, em função do comprimento da fibra L , da sua curvatura intrínseca K , do coeficiente de Poisson do material, σ , e da tensão ϕ^2 a que a fibra está sujeita considerando o número de voltas T_w que uma das hélices formadas possui. A equação que relaciona estes parâmetros, considerando que o sistema possui torção inicial da hélice, T , é dada por

$$T_w^2 = \pi^2 L^2 (k_F^2 + \tau_F^2)$$

em que

$$\tau_F = \frac{\Gamma k_F T + \sqrt{(\Gamma k_F T)^2 + 4[K + k_F(\Gamma - 1)k_F \phi^2]}}{2[K + k_F(\Gamma - 1)]}$$

e $k_F = R/(R^2 + P^2)$ é a curvatura de Frenet e a torção da hélice de raio R e passo P . Como também se tem $\tau_F = P/(R^2 + P^2)$, a torção da mesma hélice, os valores de T_w , L , R e P , assim como k_F e τ_F , podem ser calculados a partir das imagens das fibras obtidas por microscopia electrónica de varrimento; K pode ser aproximado pelo inverso do raio de uma volta circular formada por uma fibra com o mesmo diâmetro da hélice (ver Fig. 7); T foi calculado a partir do diâmetro da fibra, considerando os resultados obtidos para a variação do passo com o diâmetro da fibra. A partir do coeficiente de Poisson para o derivado celulósico utilizado podemos calcular o valor de $\Gamma = 1/(1 + \sigma)$, e chegar ao valor da tensão a que a fibra se encontra sujeita. Os valores calculados e medidos para T_w são da mesma ordem

de grandeza, o que parece indicar que a teoria aplicada às gavinhas também pode ser aplicada às fibras celulósicas, partindo do pressuposto que estas são elásticas e possuem curvatura intrínseca.

Entre as aplicações possíveis deste tipo de material contam-se nanoactuadores, andaimes inteligentes para engenharia de tecidos, libertação controlada de fármacos, aprisionamento e preservação de partículas coloidais, células ou reagentes químicos.

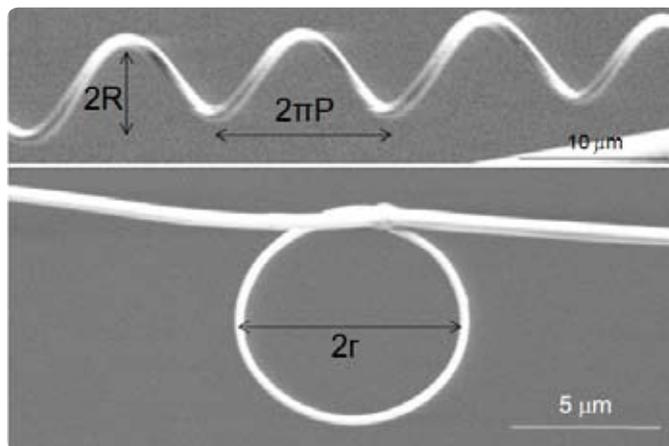


Fig. 7 - Ilustração de como os valores da curvatura intrínseca, $K = 1/r$ e os valores de $k_F = R/(R^2 + P^2)$ e de $\tau_F = P/(R^2 + P^2)$, curvatura de Frenet e a torção da hélice, podem ser determinados a partir de fotos de SEM de fibras, com os mesmos diâmetros, que apresentem hélices e espirais.

AGRADECIMENTOS:

Os autores agradecem a Peter Palffy-Muhoray as discussões e incentivos. A maior parcela do apoio financeiro externo às Instituições tem vindo da Fundação para a Ciência e Tecnologia e do Tratado de Windsor e Fundação Luso Americana para o Desenvolvimento (FLAD).



MARIA HELENA GODINHO

é Professora Auxiliar com Agregação na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, investigadora e coordenadora actual do Grupo de Materiais Poliméricos e Mesomorfos do CENIMAT que integra o Laboratório Associado I3N. A sua actividade científica centra-se em aspectos relacionados com o comportamento molecular, mesoscópico (escala micro e nano) e macroscópico de materiais moles e fluidos complexos, nomeadamente, materiais celulósicos e elastómeros líquido-cristalinos.

JOÃO PAULO CANEJO

é aluno de Doutoramento, Bolseiro da Fundação para a Ciência e Tecnologia, na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Tem Mestrado e Licenciatura em Ciência dos Materiais. Tem utilizado técnicas como o *electrospinning*, imagem obtida por ressonância magnética nuclear e técnicas microscópicas (p. ex. AFM, SEM, POM) para a obtenção e caracterização de fibras e filmes celulósicos líquido-cristalinos.



PEDRO BROGUEIRA

é professor auxiliar de Física do Instituto Superior Técnico. Com Doutoramento e Agregação em Engenharia Física Tecnológica nas áreas de Física de Estado Sólido, Microelectrónica e Microscopia de Força Atómica, colabora também em experiências de raios cósmicos e do espaço. É co-autor de livros de Física, vídeos de divulgação, exposições de ciência e ainda do referencial de competências para o ensino secundário.

PAULO TEIXEIRA

é Professor Adjunto com Agregação no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e investigador do Centro de Física Teórica e Computacional da Universidade de Lisboa. Faz teoria e modelação de vários sistemas do âmbito da matéria condensada mole (cristais líquidos, espumas, polímeros, elastómeros e colóides). É um dos primeiros *Outstanding Referees* da Sociedade Americana de Física (2008).



Referências

1. F. Nakatsubo, H. Kamitakahara, M. Hori, "Cationic ring-opening polymerization of 3,6-di-O-benzyl-alpha-D-glucose 1,2,4-orthopivalate and the first chemical synthesis of cellulose" *Journal of the American Chemical Society* 118, 1677 (1996).
2. A. Payen, "Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux", *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* 7, 1052 (1838).
3. A. Brongniart, A.B. Pelouze, R. Dumas, "Rapport sur un Mémoire de M. Payen, relatif à la composition de la matière ligneuse", *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* 55, 51 (1839).
4. H. Staudinger, "Über Polymerisation", *Ber. Deut. Chem. Ges.* 53, 1073 (1920).
5. D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, "Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material", *Angewandte Chemie-International Edition* 44, 3359 (2005).
6. P.J. Flory, "Phase equilibria in solutions of rod-like particles", *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences* 234, 1198 (1956).
7. R.S. Werbowyj, D.G. Gray, "Liquid-crystalline structure in aqueous hydroxypropyl cellulose solutions", *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 34(4), 97 (1976).
8. M.H. Godinho, J.G. Fonseca, A.C. Ribeiro, L.V. Melo, P. Brogueira, "Atomic force microscopy study of hydroxypropylcellulose films prepared from liquid crystalline aqueous solutions", *Macromolecules* 35(15), 5932 (2002).
9. J.P. Canejo, J.P. Borges, M.H. Godinho, P. Brogueira, P.I.C. Teixeira, E.M. Terentjev, "Helical twisting of electrospun liquid crystalline cellulose micro- and nanofibers", *Advanced Materials* 20(24), 4821 (2008).
10. M.H. Godinho, J.P. Canejo, L.F.V. Pinto, J.P. Borges, P.I.C. Teixeira, "How to mimic the shapes of plant tendrils on the nano and microscale: spirals and helices of electrospun liquid crystalline cellulose derivatives", *Soft Matter* 5, 2772 (2009).
11. A. Goriely, M. Tabor, "Spontaneous helix hand reversal and tendril perversion in climbing plants", *Physical Review Letters* 80(7), 1564 (1998).